Ultramikroskopische Beobachtungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Joseph Reißig

aus Gerolzhofen.

ACAD. LANDRAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Januar 1908.

Erlangen.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1908.

115

Referent: Herr Professor Dr. Wiedemann.

Dekan: Herr Professor Dr. Hensel.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542703_0049

Einleitung.

Im Anschluß an die Arbeit von Siedentopf und Zsigmondy[1]) habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. E. Wiedemann eine Reihe von ultramikroskopischen Untersuchungen kolloidaler Lösungen ausgeführt, die mir von Herrn Prof. Paal in der liebenswürdigsten Weise zur Verfügung gestellt wurden.

Meine vorliegende Arbeit zerfällt in 2 Teile:

Im 1. Teil untersuchte ich den Einfluß der Intensität der Lichtquelle und der Konzentration der Lösungen auf die Zahl der im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen; ferner berechnete ich hier die Größe der ultramikroskopischen Teilchen. Im 2. Teil habe ich die Einwirkung von Salzsäure auf kolloidale Goldlösung untersucht.

Zunächst sei der zur Beobachtung benutzte Apparat, die untersuchten Lösungen, die Versuchsanordnung u. s. w. besprochen.

Der Apparat.

Zu meinen Versuchen bediente ich mich eines von der Firma Leitz in Wetzlar gelieferten Apparates, der im Prinzip dem bekannten, von Siedentopf und Zsigmondy konstruierten Ultramikroskop entsprach.

Als Lichtquelle diente eine elektrische Bogenlampe oder Sonnenlicht, das vom Spiegel eines Silbermannschen Heliostaten in horizontaler Richtung in das

Zimmer reflektiert wurde. Die Bogenlampe regulierte sich automatisch; sie wurde mit 10 Ampere Gleichstrom gespeist. Die Einstellung des Apparates geschah nach der von Siedentopf u. Zsigmondy [1]) angegebenen Weise.

Bei allen quantitativen ultramikroskopischen Beobachtungen muß aus dem ganzen, im Ultramikroskop sichtbaren Lichtkegel ein abgegrenztes Flüssigkeitsvolumen von bekannten, Dimensionen mittels des Okularmikrometers herausgegriffen werden.

Ich benutzte zuerst als Okularmikrometer eine Netzteilung mit 0,5 mm Seitenlänge eines Quadrates von der Firma Leitz. Später verwandte ich das Okularmikrometer von Siedentopf von der Firma Zeiß; es enthält 18 Quadrate von 0,25 mm Seitenlänge. Dieses Netz war auch bei Verwendung der Bogenlampe für die Beleuchtung deutlich sichtbar; da außerdem der Flächeninhalt eines Quadrates des Netzes von Zeiß nur $^1/_4$ von jenem des Netzes von Leitz betrug, ließen sich die bei der lebhaften Bewegung der Teilchen schwierigen Zählungen mit ersterem viel leichter und sicherer ausführen. Darum fand bei den definitiven Versuchen nur das Netz von Zeiß Anwendung.

An dieser Stelle möchte ich bemerken, daß das Zählen ultramikroskopischer Teilchen eine lange Übung erfordert, dann aber bei einer der Beobachtung günstigen Lösung mit ziemlicher Genauigkeit ausgeführt werden kann. Auf die großen Schwierigkeiten dieser Methode läßt sich übrigens daraus schließen, daß trotz der zahlreichen ultramikroskopischen Untersuchungen meines Wissens nur jene von Zsigmondy und Biltz mit Anwendung eines Okularmikrometers durchgeführt wurden.

[1]) Siedentopf u. Zsigmondy, Ann. d. Phys., 4. F., X, 1903, S 1.

Die Aichung des Mikroskops ergab bei der von mir benutzten Anordnung für das Mikrometer von Zeiß: 1 Skalenteil (0,25 mm): 18 μ, 1 Quadrat: 325 μ^2, für das Mikrometer von Leitz: 1 Skalenteil (0,5 mm): 36 μ, 1 Quadrat: 1300 μ^2.

Die bei Benutzung des Netzes von Leitz gefundenen Zahlen stimmten mit jenen bei Anwendung des Mikrometers von Zeiß gefundenen nicht genau überein; die ersteren Zahlen waren stets zu niedrig. Es rührt dies daher, daß bei dem ersteren viermal größeren Netz nicht alle Teilchen gezählt wurden.

Die kolloidalen Lösungen.

Untersucht wurden folgende 5 kolloidalen Lösungen von Prof. Paal: braunes Tellur[1]), Selen[2]), Silber[3]), rotes und blaues Gold[4]); zur Unterscheidung bezeichne ich im folgenden rote Goldlösung mit Au_r, blaue Goldlösung mit Au_b.

Zsigmondy[5]) teilt die Kolloide in reversible und irreversible ein; er rechnet Paals Kolloide zu den reversiblen, d. h. zu jenen, die bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet, einen wasserlöslichen Trockenrückstand hinterlassen. Die reversiblen Kolloide verdanken ihre Wasserlöslichkeit der Gegenwart von Schutzkolloiden. In Paals kolloidalen Lösungen sind diese Schutzkolloide die aus Eialbumin bei Behandlung mit ätzenden Alkalien gewonnenen Spaltungsprodukte, die Paal[6]) ent-

---

[1]) Paal, Ber. d. d. chem. Ges., 1905. XXXVIII, S. 534.
[2]) Paal, Ber. d. d. chem. Ges., 1905. XXXVIII, S. 526.
[3]) Paal, Ber. d. d. chem. Ges., 1902. XXXV, S. 2224.
[4]) Paal, Ber. d. d. chem. Ges., 1902. XXXV, S. 2236.
[5]) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 21.
[6]) Paal, Ber. d. d. chem. Ges., 1902. XXXV, S. 2195.

sprechend ihrem Charakter als Säuren, Protalbin- und Lysalbinsäure genannt hat. Infolge des Säurecharakters dieser Schutzkolloide lösen sich Paals Kolloide, je nachdem die kolloidalen Metalle mit den Natriumsalzen der Eiweißspaltungsprodukte, oder mit den freien Säuren kombiniert sind, in ersterem Falle in reinem Wasser, in letzterem nur in alkalischem Wasser.

Bei Herstellung der Lösungen wurde eine auf 0,1 mg abgewogene Menge der Substanz mit etwas Wasser in ein Reagenzglas gebracht, einige Tropfen Ammoniak zugesetzt und das Ganze im Bunsenbrenner schwach erwärmt. In kurzer Zeit hat sich die Substanz vollkommen gelöst; darauf wird diese Lösung in einen Meßkolben gebracht und durch Zugießen von Wasser auf den gewünschten Grad verdünnt, und zwar meist so, daß sich in 100 ccm Lösung 1 mg der kolloidalen Substanz befand, die Lösung also die Konzentration $0{,}001\,\%_0 = 10^{-3}\,\%_0$ hatte. Damit wurden dann noch verdünntere Lösungen hergestellt.

Die einzelnen Lösungen unterscheiden sich im Ultramikroskop deutlich voneinander. Selen zeigt meist blaue Teilchen, daneben einzelne rotgelbe, bei rotem Gold beobachtet man rote, gelbe und hauptsächlich grüne Teilchen, die Teilchen des blauen Goldes besitzen alle die gleiche Farbe, die ich mit Zsigmondy kupferrot nennen will, während man bei Silber die verschiedenartigst gefärbten Teilchen in brillanten Farbenspiel antrifft. Die Lösungen von Selen, Silber und rotem Golde zeigen neben den Submikronen noch deutlich einen von Amikronen herrührenden Lichtkegel; in der Lösung des blauen Goldes dagegen war kein Lichtkegel zu bemerken. Die Lösung des Tellur eignet sich am wenigsten zur ultramikroskopischen Unter-

suchung, da die Teilchen derselben sehr lichtschwach sind.

Das destillierte Wasser.

Eine große Rolle bei ultramikroskopischen Untersuchungen kolloidaler Lösungen spielt die Beschaffenheit des als Lösungsmittel verwendeten Wassers; dasselbe muß 1. optisch leer, d. h. frei von Teilchen sein, die im Ultramikroskop sichtbar werden; 2. frei von Spuren fremder Bestandteile sein, die eine fällende Wirkung auf das Kolloid ausüben könnten. Nach verschiedenen Versuchen mit Wasser, das nach den von Spring[1]) und Biltz[2]) angegebenen Methoden von fremden Bestandteilen befreit war, gelang es mir, Wasser von der erforderlichen Beschaffenheit durch doppelte Destillation mit Zusatz[3]) von $Ba(OH)_2$ zur Bindung flüchtiger Säuren und $KMnO_4$ zur Vernichtung organischer Substanzen herzustellen. Dieses Wasser zeigte im Ultramikroskop nur einige lichtschwache Teilchen, die bei der Beobachtung der lichtstarken Teilchen der kolloidalen Lösungen nicht störten.

Das doppelt destillierte Wasser wurde der Standflasche mittels des Heberohres, das nicht bis zum Boden reichte, entnommen; das Heberrohr war mit Gummischlauch und Quetschhahn, die Flasche selbst durch Kork verschlossen. Der Inhalt des letzten Viertels der Flasche wurde nicht mehr verwendet.

Reinigen des Ammoniaks.

Wie erwähnt, lösen sich Paals Kolloide, wenn sie mit freier Protalbin- oder Lysalbinsäure kombiniert

[1]) Spring, Bull. de l'Acad. roy. de Belg. 1899, S. 174.

[2]) Biltz, Göttinger Nachrichten, math. phys. Kl. 1904, S. 300.

[3]) Hulett, Zeitschr. f. phys. Chem. XXI, S. 297.

sind, nur in schwach alkalischem Wasser, in Kombination mit den betreffenden Natriumsalzen dagegen auch in reinem Wasser. Die mir übergebenen Präparate waren in reinem Wasser unlöslich, weshalb ich dem Lösungswasser einige Tropfen Ammoniaklösung zusetzte, die durch Waschen des Ammoniakgases in destilliertem Wasser von fremden Bestandteilen gereinigt worden war. Dazu wird das im Kolben durch Erhitzen von Ammoniaklösung mittels eines Bunsensbrenners sich entwickelnde Ammoniakgas in dem Waschwasser aufgefangen. Sobald das Waschwasser mit Ammoniak gesättigt ist, steigt das Ammoniakgas in ein Gefäß, in dem es durch destilliertes Wasser absorbiert wird. Die so erhaltene Ammoniaklösung wurde mit der Titriermethode auf ihren Ammoniakgehalt untersucht. Angewandt wurde zum Neutralisieren Normalsalzsäure, als Indikator Methylorange. 1 ccm der Lösung enthielt 44,2 mg HH_3, 1 Tropfen 1,92 mg NH_3, da 1 ccm der Lösung 23 Tropfen enthält.

I. Teil.

1. Berechnung der linearen Dimensionen der ultramikroskopischen Teilchen in Paals kolloidalen Lösungen.

Siedentopf und Zsigmondy[1]) haben zur Berechnung der linearen Dimensionen ultramikroskopischer Teilchen unter der Annahme, daß die Teilchen Würfelgestalt besitzen und vollkommen mit kolloidaler Substanz erfüllt sind, 2 Methoden angegeben.

Bei der 1. Methode bestimmten sie die Zahl der Teilchen in der Volumeneinheit, indem sie ein bestimmtes erleuchtetes Flüssigkeitsvolumen geeignet abgrenzten, die Größe dieses Volumens bestimmten und die in demselben enthaltenen Teilchen zählten. Die Kantenlänge l der Würfel berechnet sich dann aus der Formel: $l = \sqrt[3]{A/s \cdot n}$, wo A das Gewicht des kolloidal gelösten Metalles in der Volumeneinheit, n die Teilchenzahl in diesem Volumen und s das spezifische Gewicht des Metalles bedeutet.

Bei der 2. Methode beobachteten sie den mittleren Abstand ν der Teilchen, hier berechnet sich die Kantenlänge l der Würfel aus der Formel: $l = \nu\sqrt[3]{A/s}$.

Zsigmondy[2]) hat die linearen Dimensionen der Teilchen in verschiedenen, von ihm hergestellten kolloi-

[1]) Siedentopf u. Zsigmondy, Ann. d. Phys. 4. F., X. 1903, S 1.

[2]) Zsigmondy, Zur Frkenntnis der Kolloide, S. 104.

dalen Goldlösungen veröffentlicht, die er nach den oben angeführten Methoden berechnet hat; er fand für die Kantenlänge l der Teilchen, je nach der Herstellungsweise der Lösungen, Werte zwischen 6 und 130 $\mu\mu$. Lösungen der Paalschen Kolloide sind vor meinen Untersuchungen auf ihre Teilchengröße noch nicht untersucht; Zsigmondy schreibt nur über Paals blaues kolloidales Gold, daß es „ziemlich große, kupferrote Teilchen“ enthält.

Da ich bei meinen Versuchen die in einem bestimmten Flüssigkeitsvolumen enthaltenen Teilchen auszählte, war ich bei der Berechnung der Größe der Teilchen auf die 1. der beiden angeführten Methoden angewiesen. Bei den Beobachtungen bestimmte ich zuerst durch Drehen des Spaltes um 90° die Beobachtungstiefe; dann zählte ich bei horizontal gestelltem Spalte die Teilchen in 10 Feldern des Okularnetzes und nahm die Summe dieser Zahlen. Hierauf führte ich die gleiche Beobachtung noch einigemal aus und bildete aus den so gefundenen Werten den Mittelwert.

Sämtliche, im 1. Teile meiner Arbeit angeführten Beobachtungen wurden in den Monaten Juli und August bei Beleuchtung mit Sonnenlicht ausgeführt.

Die Tabellen I enthalten in der 1. Spalte die Konzentration c, in der 2. das Gewicht A der Teilchen im Kubikzentimeter in Grammen, in der 3. den nach der oben angegebenen Weise aus den Beobachtungen gebildeten Mittelwert N der Zahl der Teilchen, in der 4. die daraus berechnete Zahl n der Teilchen in 1 ccm, in der 5. die Kantenlänge l.

Da die Beobachtungstiefe für die einzelnen Lösungen zur deutlichen Beobachtung verschieden gewählt werden mußte, folglich in den einzelnen Fällen das beobachtete

Tabellen I.

1. Te.

Spez. Gew.: s = 6, N = Teilchenzahl in 468 000 μ^3.

	c	A	N	n	l
I.	13.10^{-4} %	13.10^{-6} g	23	49.10^6	350 $\mu\mu$
II.	$6{,}5.10^{-4}$ %	65.10^{-7} g	12	26.10^6	350 $\mu\mu$
III.	$3{,}25.10^{-4}$ %	$32{,}5.10^{-7}$ g	6	13.10^6	350 $\mu\mu$
IV.	$1{,}62.10^{-4}$ %	$16{,}2.10^{-7}$ g	4	$8{,}5.10^6$	320 $\mu\mu$

2. Se.

N_1 = Teilchenzahl in 58500 μ^3,
Sp. Gew.: s = 4,5, N_2 = „ „ 234000 μ^3.

	c	A	N_1	n	l
I.	10^{-3} %	10^{-5} g	78	$13{,}3.10^8$	120 $\mu\mu$
II.	5.10^{-4} %	5.10^{-6} g	42	$7{,}2.10^8$	116 $\mu\mu$
III.	$2{,}5.10^{-4}$ %	$2{,}5.10^{-6}$ g	24	$4{,}1.10^8$	110 $\mu\mu$
			N_2	n	
IV.	10^{-4} %	10^{-6} g	36	$15{,}4.10^7$	113 $\mu\mu$
V.	5.10^{-5} %	5.10^{-7} g	26	$11{,}1.10^7$	100 $\mu\mu$
VI.	$2{,}10^{-5}$ %	2.10^{-7} g	16	$6{,}8.10^7$	87 $\mu\mu$
VII.	10^{-5} %	10^{-7} g	8	$3{,}4.10^7$	87 $\mu\mu$

3. Ag.

Spez. Gew : s = 10,5, N = Teilchenzahl in 368 000 μ^3.

	c	A	N	n	l
I.	$1{,}1.10^{-4}$ %	$1{,}1.10^{-6}$ g	72	$19.5.10^7$	81 $\mu\mu$
II.	$4{,}4.10^{-5}$ %	$4{,}4.10^{-7}$ g	72	$19{,}5.10^7$	60 $\mu\mu$
III.	$2{,}2.10^{-5}$ %	$2{,}2.10^{-7}$ g	32	87.10^6	62 $\mu\mu$
IV.	$4{,}4.10^{-6}$ %	$4{,}4.10^{-8}$ g	12	$32{,}5.10^6$	51 $\mu\mu$

4. Au$_b$.

Spez. Gew.: s = 20, N = Teilchenzahl in 58500 μ^3.

	c	A	N	n	l
I.	10^{-3} %	10^{-5} g	53	$9{,}1.10^8$	82 $\mu\mu$
II.	5.10^{-4} %	5.10^{-6} g	38	$6{,}5.10^8$	73 $\mu\mu$
III.	$2{,}5.10^{-4}$ %	$2{,}5.10^{-6}$ g	26	$4{,}4.10^8$	66 $\mu\mu$
IV.	10^{-4} %	10^{-6} g	17	$2{,}9.10^8$	56 $\mu\mu$
V.	5.10^{-5} %	5.10^{-7} g	11	$1{,}9.10^8$	51 $\mu\mu$
VI.	2.10^{-5} %	2.10^{-7} g	7	$1{,}2.10^8$	44 $\mu\mu$
VII.	10^{-5} %	10^{-7} g	5	$8{,}5.10^7$	39 $\mu\mu$

5. Au$_r$.

Spez. Gew.: s = 20, N = Teilchenzahl in 58500 μ^3.

	c	A	N	n	l
I.	10^{-3} %	10^{-5} g	31	$5{,}3.10^8$	98 $\mu\mu$
II.	5.10^{-4} %	5.10^{-6} g	23	$39{,}4.10^7$	86 $\mu\mu$
III.	$2{,}5.10^{-4}$ %	$2{,}5.10^{-6}$ g	19	$32{,}5.10^7$	73 $\mu\mu$
IV.	10^{-4} %	10^{-6} g	8	$13{,}7.10^7$	72 $\mu\mu$

Volumen verschieden war, führe ich bei jeder Tabelle an, für welches Volumen die Zahl N gilt.

Das Gewicht A ergibt sich aus der Konzentration, wenn die Gesamtmasse des kolloidal gelösten Körpers in Form submikroskopischer Teilchen vorhanden ist; ist aber nur ein Teil des gelösten Körpers in Form von Submikronen, ein anderer Teil als Amikronen oder als homogene Lösung vorhanden, so erhält man aus der obigen Formel: $l = \sqrt[3]{A/s \cdot n}$ wenigstens eine obere Grenze für die Teilchengröße, indem man für A das Gesamtgewicht des gelösten Körpers in Kubikzentimeter einsetzt.

Aus den Tabellen I würde sich ergeben, daß die gelösten Teilchen des Tellur bedeutend größer sind, wie die der anderen Substanzen. Da ich jedoch schon bei Herstellung der Lösung bemerkte, daß sich das Tellur im Gegensatz zu den übrigen Substanzen nur schwer löste, so ist möglicherweise ein Teil des Tellur überhaupt nicht in Lösung gegangen. Dies ist um so eher anzunehmen, als nach Angabe von Herrn Prof. Paal die Präparate schon vor längerer Zeit hergestellt war und die Löslichkeit derselben mit der Zeit abnehmen kann.

2. Einfluss der Konzentration.

Aus den Tabellen I und aus entsprechenden Kurven, die die Teilchenzahlen als Funktionen der Konzentration darstellen, ergibt sich, daß die Teilchenzahl nicht der Konzentration der kolloidal gelösten Substanz proportional ist, sondern daß dieselbe in der konzentrierten Lösung zu klein ist. Die gleiche Beobachtung machte schon Zsigmondy[1]), als er Silberhydrosol, das nach Bredig[2]), also durch elektrische Zerstäubung hergestellt war, bei verschiedenen Konzentrationen untersuchte. Nach Zsigmondy „tritt dieser Fall stets dann ein, wenn die Flüssigkeiten Teilchen verschiedener Größe nebeneinander enthalten. Der Grund davon ist hauptsächlich darin gelegen, daß die kleineren Teilchen erst bei stärkerer Verdünnung deutlich wahrnehmbar werden, wenn durch Verdünnung die größeren z. T. aus dem Gesichtsfeld entfernt worden sind."

Man könnte statt dessen auch annehmen, daß bei der Verdünnung einzelne Teilchen der Lösung

[1]) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide. S. 96.

[2]) Bredig, Zeitschrift f. angew. Chemie, XLI, 1898.

weiter zerfallen; Herr Prof. Paal hat mir mitgeteilt, daß er diese Möglichkeit nicht für ausgeschlossen hält. Ließe sich so für Paals kolloidale Lösungen der Einfluß der Konzentration durch weiteren Zerfall der Teilchen erklären, so kann diese Erklärung andererseits sicher nicht auf Bredigs kolloidale Lösung ausgedehnt werden; auf Grund der von Zsigmondy gemachten Beobachtung mit Silberhydrosol nach Bredig schließe ich mich daher der oben angegebenen Erklärung Zsigmondys über den Einfluß der Konzentration auf die Teilchenzahl an.

Unter dieser Annahme muß man aber in den Tabellen I für die linearen Dimensionen der Teilchen in den Lösungen aller Konzentrationen die bei der schwächsten Konzentration gefundenen Werte annehmen. In den Lösungen des Selens, Silbers und roten Goldes handelt es sich hierbei nur um eine obere Grenze, da in diesen Lösungen ein Lichtkegel auf das Vorhandensein von Amikronen hinweist. Anders verhält es sich mit den Lösungen des blauen Goldes; hier konnte wie erwähnt, kein Lichtkegel nachgewiesen werden, also befinden sich in dieser Lösung keine oder wenigstens nicht viele Amikronen. Dann stimmen aber die bei schwachen Konzentrationen gefundenen Werte für die Größe der Teilchen mit den wirklichen Dimensionen derselben überein, wenn die Teilchen in der angenommenen Form in der Lösung vorhanden sind. Man erhält daher unter der Annahme der Würfelgestalt für die Kantenlänge der Teilchen in blauer Goldlösung 40 $\mu\mu$.

3. Einfluss der Helligkeit.

Daß die Intensität der zur Beleuchtung benutzten Lichtquelle die ultramikroskopische Beobachtung beein-

flußt, läßt sich schon aus der folgenden Bemerkung von Zsigmondy[1]) schließen: „Goldteilchen, für welche eine Lineardimension von 15 $\mu\mu$ gefunden wurde, liegen an der Grenze der Sichtbarkeit bei der Beleuchtung mit elektrischem Bogenlicht. kleinere Teilchen kann man nur bei Anwendung von Sonnenlicht wahrnehmen, die kleinsten noch sichtbar zu machenden bis gegen 5 $\mu\mu$ hinab aber bemerkt man nur bei hellsten Sonnenlicht an ganz klaren Tagen und bei vollkommener Dunkeladaptation".

Messende Versuche über die Abhängigkeit der Zahl der beobachtbaren Teilchen von der Intensität der benutzten Lichtquelle sind mir nicht bekannt. Versuche in dieser Richtung mußten daher den ultramikroskopischen Untersuchungen vorausgehen. Dazu wurde eine bestimmte Lösung bei Beleuchtung mit Licht von verschieden starker Intensität beobachtet und die Abhängigkeit der Zahl der Teilchen von der Intensität der benutzten Lichtquelle festgestellt. Ein Versuch, die bei Beobachtung mit Bogenlicht und Sonnenlicht erhaltenen Resultate dadurch aufeinander zu reduzieren, daß man die Intensität dieser beiden Lichtquellen photometrisch bestimmte, scheiterte an der Schwierigkeit dieser photometrischen Messungen.

Zu brauchbaren Resultaten kam ich erst, als ich mich auf die Beleuchtung mit Sonnenlicht allein beschränkte, dessen Intensität ich durch Rauchgläser abschwächte. Zur Verwendung kamen 4 Rauchgläser mit den Extinktionen: 0,68; 0,66; 0,485; 0.13. Durch Kombination dieser Rauchgläser zu zweien und mehreren konnte man noch andere Werte der Extinktion des Lichts erhalten.

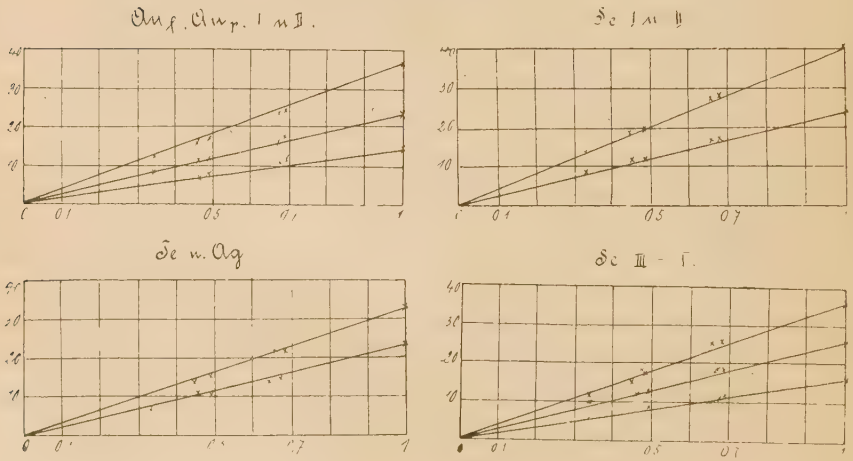
[1]) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 96.

Tabelle II.

	c	V	Teilchenzahl bei Lichtintensität								
			1	0,68	0,66	0,485	0,45	0,33	0,22	0,13	0,09
Te	1,3.10^{-3}	46 800	23	15	14	11	10,5	7		4	3,5
Se I	5.10^{-4}	5 850	40	28	27	20	19	13	8	8	
II	2.5.10^{-4}	5 850	24	17,5	16,5	12	11,5	8			
III	10^{-4}	23 400	36	26	25	17	15	12	8	4	
IV	5.10^{-5}	23 400	26	18	18	13	12	10	6	4,5	
V	2.10^{-5}	23 400	16	12	10,5	8,5		6	4		
Ag	2,2.10^{-5}	36 800	32	21,5	21,5	16	14	8			
Au$_b$	10^{-4}	23 400	23	18	16	11,5	11	8	6		
Au$_v$ I	5.10^{-4}	23 400	36	24,5	23,5	17	16	11	8	5	
II	10^{-4}	23 400	15	12	10,5	8	7,5				

Tabelle II enthält die bei verschiedener Intensität des Lichtes beobachteten Teilchenzahlen; bei Bestimmung dieser Zahlen wurde ebenso verfahren, wie bei den Beobachtungen, die zur Berechnung der Größe der Teilchen ausgeführt wurden. In der Tabelle enthält die 1. Spalte den Namen der Lösung. die 2. die Konzentration c der Lösung, die 3. das Volumen V, auf das sich die angeführten Teilchenzahlen beziehen.

Kurventafel I.



In den Kurventafeln I sind als Abszissen, die Intensitäten des Lichtes, als Ordinaten die beobachteten Teilchenzahlen aufgetragen. Bei den Beobachtungen an den oben erwähnten 5 Substanzen ergibt sich das Resultat:

Die beobachtbare Zahl der Teilchen ist proportional der Intensität des Lichtes.

Um zu prüfen, ob die Geraden in den Kurventafeln I durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems gehen, untersuchte ich alle Lösungen bei gleichzeitiger Vorschaltung aller 4 Rauchgläser (Extinktion = 0,03); stets wurden im Gesichtsfeld noch einige Teilchen beobachtet, bei schwachen Konzentrationen allerdings öfters erst bei längerer Beobachtung.

Aus den Beobachtungen dieses Abschnittes ergibt sich der Schluß, daß in den Lösungen der Paalschen Kolloide Teilchen ganz verschiedener Größe vorhanden sein müssen.

4. Berechnung der Grösse der Teilchen mit Berücksichtigung der bei verschiedener Lichtintensität gefundenen Teilchenzahlen.

Nach einer von Siedentopf[1]) gegebenen Formel: $ds = \frac{c}{k}$, wo ds die leuchtende Fläche eines Teilchen, c eine Apparatkonstante und k die Intensität des Lichtes ist, ist die leuchtende Fläche des kleinsten, bei einer bestimmten Lichtintensität noch sichtbaren Teilchen umgekehrt proportional der Lichtintensität.

Es ist hier nun von dieser Formel Gebrauch gemacht, um eine obere Grenze für die Größe der Teilchen

[1]) Siedentopf u. Zsigmondy, Ann. d. Phys., 4. F., X, 1903, S. 1.

zu berechnen, die aber der wirklichen Größe der Teilchen näher liegen dürfte, als die Berechnungen nach der Formel: $l = \sqrt[3]{A/sn}$.

Die leuchtende Fläche eines Teilchens, das man bei der Lichtintensität a bzw. b gerade noch sieht, bezeichne ich mit ds_a bezw. ds_b oder mit Einführung der Kantenlänge mit dl_a bezw. dl_b. Dann ist aber: $ds_a : ds_b = dl_a^2 : dl_b^2 = b : a$.

Für das Folgende mache ich die Annahme, daß die Teilchen, die man bei der Lichtintensität a noch sieht, nicht aber mehr bei der Lichtintensität b, die kleinste, bei a gerade noch sichtbare Größe hätten, was freilich nicht streng richtig ist, da ja ein Teil dieser Teilchen bei Lichtintensitäten, die zwischen a und b liegen noch sichtbar sein muß.

ds_1 bezw. dl_1 sei die Fläche bezw. Kante der Teilchen, die nur bei Beleuchtung mit ungeschwächtem Sonnenlicht sichtbar sind. Die Intensität des Sonnenlichtes = 1 gesetzt, ergibt sich: $ds_1 : ds_a = dl_1^2 : dl_a^2 = a : 1$.

n_1, n_a, n_b, bezeichnen die Zahl der Teilchen, die bei den Lichtintensitäten 1, a, b, beobachtet wurden.

Für das Gesamtvolumen V der zerteilten Substanz ergibt sich:

$$V = n_b \cdot dl_b^3 + (n_a - n_b) \cdot dl_a^3 + (n_1 - n_a) \cdot dl^3_1$$
$$= dl^3_1 \cdot \left[\frac{n_b}{b^{3/2}} + \frac{n_a - n_b}{a^{3/2}} + n_1 - n_a \right].$$

Da $V = \frac{A}{s}$, kann man dl_1 berechnen.

In Tabelle III sind die nach dieser Methode mit Berücksichtigung der in Tabelle II angeführten Beobachtungen berechneten Teilchengrößen, Kantenlänge

bezeichnet mit l_2 in der 2. Spalte angegeben, während die 1. Spalte die nach der Formel: $l = \sqrt[3]{A\ s \cdot n}$ beberechneten Kantenlängen l_1 enthält.

Tabelle III.

		l_1	l_2
Te		350 $\mu\mu$	200 $\mu\mu$
Se	I	116 $\mu\mu$	64 $\mu\mu$
	II	110 $\mu\mu$	77 $\mu\mu$
	III	113 $\mu\mu$	73 $\mu\mu$
	IV	100 $\mu\mu$	55 $\mu\mu$
	V	87 $\mu\mu$	47 $\mu\mu$
Ag		62 $\mu\mu$	46 $\mu\mu$
Au$_b$		80 $\mu\mu$	55 $\mu\mu$
Au$_r$	I	121 $\mu\mu$	62 $\mu\mu$
	II	92 $\mu\mu$	59 $\mu\mu$

Auch diese Methode gibt nur eine obere Grenze für die Größe der Teilchen; denn 1. sind nur die bei einigen Intensitäten gefundenen Teilchenzahlen berücksichtigt worden, 2. ist für A das Gesamtgewicht der gelösten Substanz eingesetzt worden, während nur ein Teil derselben in Form von Submikronen gelöst ist.

5. Berechnung der Grösse der Teilchen aus dem Auflösungsvermögen des Mikroskops.

Der kleinste Abstand e_o, der von einem Mikroskop noch aufgelöst werden kann, ergibt sich aus der bekannten Formel:

$$e_o = \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} = \frac{\lambda}{a},$$

wenn 2α des Öffnungswinkel des Mikroskops, $n \cdot \sin \alpha = a$ also dessen numerische Apertur ist.

Die numerische Apertur des von mir benutzten Objektivs beträgt 0,40; für den kleinsten, noch auf-

lösbaren Abstand erhält man also bei dem von mir benutzten Objektiv: $e_o = \lambda/0{,}40$.

Zur Berechnung der Größe der ultramikroskopischen Teilchen läßt sich diese Formel in folgender Weise verwenden:

Siedentopf und Zsigmondy[1]) haben bereits darauf aufmerksam gemacht, daß bei ultramikroskopischer Untersuchung einer kolloidalen Lösung ein intensiver homogener Lichtkegel erscheint in der Farbe der Lösung, solange die Teilchenabstände kleiner sind als das Auflösungsvermögen des Mikroskops, daß dagegen bei größeren Teilchenabstand die Teilchen als getrennte Punkte erscheinen und zwar in einer Farbe, die der Farbe der Lösung annähernd komplementär ist. Diese Angaben habe ich bei Untersuchung von roter Goldlösung und von Silberlösung in stärkerer Konzentration bestätigt gefunden; nur bemerkte ich neben dem homogenen Lichtkegel auch noch einzelne Beugungsscheibchen, die aber in diesem Falle, ebenso wie der Lichtkegel, die Farbe der Lösung besaßen.

Im Falle der roten Goldlösung waren bei Au_r I (Konzentration = 0,0169%) ein roter Lichtkegel und rote Beugungsscheibchen zu sehen; bei Au_r II (Konzentration = 0,00845%) war der Lichtkegel grün, die Teilchen gleichfalls hauptsächlich grün. Zwischen beiden Konzentrationen muß also der Teilchenabstand größer geworden sein als das Auflösungsvermögen des Mikroskops, d. h. größer als $e_o = \lambda/0{,}40 = 0{,}00055/0{,}040 = 0{,}0014$ mm. Setzt man in die von Zsigmondy zur Berechnung der Teilchengröße aus dem Teilchenabstand ν benutzte Formel: $l = \nu \cdot \sqrt[3]{A/s}$ für ν

[1]) Siedentopf u. Zsigmondy, Ann. d. Phys., 4. F., X, 1903, S. 1

den Wert von $e_o = 0{,}0014$ mm ein, so erhält man für Au_b I eine obere Grenze $l_o = 28\,\mu\mu$, für Au_b II eine untere Grenze $l_u = 23\,\mu\mu$; daraus ergibt sich der Mittelwert: $l_m = 25\,\mu\mu$.

Bei Silberlösung Ag I (Konzentration: $0{,}0022\%$) bemerkte ich einen grünen Lichtkegel und Beugungsscheibchen in grüner Farbe; bei Ag II (Konzentration: $0{,}00044\%$) hatten die Teilchen die verschiedensten Farben: grün, gelb, rot, blau, während der Lichtkegel blaü war. Demnach ergibt sich in analoger Weise wie oben: $l_o = 18\,\mu\mu$, $l_u = 10\,\mu\mu$; $l = 14\,\mu\mu$.

Die nach dieser Methode berechneten Größen der Teilchen in Lösungen von rotem Gold und Silber sind kleiner wie jene, die aus der Beobachtung der Zahl der Teilchen in einem bestimmten Volumen sich ergaben; es muß auch so sein, da es sich bei der hier gegebenen Methode um die Berechnung des Mittelwertes der wirklichen Größen handelt, während man nach der früher benutzten Methode nur eine obere Grenze erhält. Vor allem ist zu beachten, daß hier auch die amikroskopischen Teilchen berücksichtigt werden, auf deren zahlreiches Vorhandensein in beiden Lösungen ein starker Lichtkegel hindeutet.

Schließlich versuchte ich noch, nach der letzten Methode die Größe der Teilchen in der blauen Goldlösung zu berechnen. Aus dem Fehlen eines Lichtkegels bei früheren Beobachtungen hatte ich geschlossen, daß in dieser Lösung keine Amikronen vorhanden sind. Es mußten also die hier gefundenen Werte nahe übereinstimmen mit den aus der Zahl der Teilchen berechneten. Ein homogener Lichtkegel wie bei den beiden oben erwähnten Lösungen war hier nicht zu bemerken, dagegen besaßen bei Lösung Au_b I

(Konzentration = 0,06% die Teilchen dunkelviolette Farbe, bei Au_b II (Konzentration = 0,03%) waren sie kupferrot, wie stets in verdünnten Lösungen des blauen Goldes; die erste Farbe ist die Farbe der Lösung. Nehme ich daher an, daß zwischen den beiden Lösungen der Teilchenabstand größer als das Auflösungsvermögen des Mikroskops geworden ist, so ergibt sich in analoger Weise wie oben: $l_o = 44\,\mu\mu$, $l_u = 35\,\mu\mu$, $l_m = 40\,\mu\mu$. $l = 40\,\mu\mu$ habe ich aber in Tabelle I für die Teilchen der blauen Goldlösung aus der Zahl der Teilchen in stark verdünnten Lösungen berechnet. Die beiden Resultate stützen sich also gegenseitig.

Eine Zusammenstellung der Resultate des 1. Teiles ist am Schlusse der Arbeit gegeben.

II. Teil.

Im 2. Teile habe ich das Verhalten der kolloidalen Goldlösungen auf Zusatz von Salzsäure mit Hilfe des Ultramikroskops verfolgt.

Zsigmondy [1]) hatte schon versucht, die Koagulation des kolloidalen Goldes durch Elektrolytzusätze zu verfolgen; doch tritt sie „meist so schnell ein, daß man das Resultat des Zusammentretens der kleinen Teilchen, nicht aber diesen Vorgang selbst beobachten kann."

Biltz [2]) hat mit dem Ultramikroskop das Abscheiden des Schwefels aus der Thioschwefelsäure und des Selens aus der selenigen Säure beobachtet.

Meine Versuche haben sich auf die Einwirkung der Salzsäure erstreckt, die sich dazu besonders geeignet erwies. Einmal war dieselbe fast optisch leer, dann zeigte eine rote kolloidale Goldlösung, die neben einem starken Lichtkegel nur wenige lichtschwache Teilchen zeigte, nach dem Zusatz der Säure kupferrote Teilchen, die infolge ihrer Lichtstärke leicht zu beobachten waren. Von den Kolloiden habe ich Goldlösung untersucht, da hier eine chemische Wirkung ausgeschlossen war. Zunächst will ich die wichtigsten, mir bekannten Arbeiten auf diesem Gebiet besprechen.

---

[1]) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 115.

[2]) Biltz, Göttinger Nachrichten math.-phys. Kl. 1904, S. 300.

Frühere Arbeiten.

Alle früheren Arbeiten über die Wirkung eines Elektrolytzusatzes auf eine kolloidale Lösung zeigten daß durch diesen Zusatz die Lösung geklärt wird, indem die kleinen Teilchen sich zu Flocken zusammenlagern und diese sich absetzen. Von den zahlreichen neueren Arbeiten seien nur jene von Hardy, Bredig und Billitzer erwähnt, die sich auf die schon früher ausgesprochene Ansicht stützen, das bei dem Ausflocken Ionenladungen eine wesentliche Rolle spielen.

Hardy[1]) hat gefunden, daß die normale Wanderungsrichtung von Kolloiden im elektrischen Stromgefälle durch gewisse Zusätze zur Umkehr gebracht werden kann. Bei Gegenwart von freiem Alkali wandern die Proteinteilchen gegen den Strom, bei Gegenwart freier Säure mit dem Strom. Bei einer bestimmten Konzentration muß also der elektrische Gegensatz der Teilchen zur Flüssigkeit verschwinden; in diesem Punkt, den Hardy den isoelektrischen nennt, verschwindet nach ihm die Stabilität des Hydrosols; hier fallen die Teilchen aus.

Bredig[2]) schreibt die Ausflockung der Teilchen einer kolloidalen Lösung der Wirkung von Oberflächenkräften zu. Die Oberflächenspannung der Teilchen gegeneinander ist eine Funktion ihrer Potentialdifferenz, und zwar ist die Oberflächenspannung am größten, wenn die Potentialdifferenz verschwindet. Die Potentialdifferenz der Teilchen kann aber durch Elektrolytzusätze verändert werden und wird im isoelektrischen Punkte Null. Hier ist also die Oberflächenspannung

[1]) Hardy, Zeitschr. f. phys. Chem. XXXIII, 1900, S 385.
[2]) Bredig, Anorgan. Fermente.

der Teilchen am größten, was eine Oberflächenverkleinerung und das Ausfallen der Teilchen zu Folge hat.

Billitzer[1]) gibt zunächst eine Erklärung für das Auftreten der Potentialdifferenz zwischen den Teilchen einer kolloidalen Lösung und dem Lösungsmittel an; gegenüber der Theorie von Helmholtz über die elektrische Doppelschicht nimmt er in Übereinstimmung mit der Theorie von Nernst über Berührungselektrizität an, daß die Teilchen einer kolloidalen Lösung ihre elektrische Ladung durch Aufnehmen oder Aussenden von Ionen erhalten; die Teilchen der kolloidalen Metallösung senden positive Ionen aus, wodurch sich ihre negative Ladung erklärt. Auf diese Teilchen üben die Kationen des zugesetzten Elektrolyten eine Anziehung aus, sie bilden die Kondensationskerne und werden in den Niederschlag mitgerissen. Gegen die Theorie von Bredig hat Billitzer experimentell nachgewiesen, daß ein Elektrolytzusatz die Kolloide ausfällt, ohne daß die Potentialdifferenz der Teilchen gegen die Lösung aufgehoben oder vermindert wird.

Billitzer nimmt daher an, daß allzu stark und sehr schwach geladene Teilchen am stabilsten sind, daß dagegen bei mittelgroßer Ladung der Teilchen ein Minimum der Stabilität durchlaufen werden kann; aus dieser Annahme zieht Billitzer den Schluß, daß bei einem Kolloid, das je nach der Zusammensetzung der Lösung positiv oder negativ geladen ist, zwei Minima der Stabilität auftreten können, zwischen denen ein

[1]) Billitzer, Zeitschr. f. phys. Chemie XXXXV, 1903, S. 307. Billitzer, Ann. d. Phys., 4. F., XI, 1903, S. 102. Billitzer, Ber. d. k. Akad. zu Wien, math.-naturw. Kl. Abt. IIa, 111, 1902, S. 1393; Abh. IIa 112, 1903, S. 1098; Abt. IIa, 13, 1904, S. 1159.

Maximum der Stabilität und zwar im isoelektrischen Punkte liegt.

Versuche mit roter Goldlösung.

Die ultramikroskopischen Beobachtungen über die Einwirkung von Salzsäure auf kolloidale Goldlösung wurden mit Bogenlicht bei einer Beleuchtungstiefe von 54 μ ausgeführt. Die Salzsäure — und zwar Normalsalzsäure — wurde tropfenweise mit der Pipette in 25 ccm Lösung, die sich in einem Reagenzglas befanden, gebracht; dann wurde die Lösung sofort in das vorher sorgfältig mit destilliertem Wasser ausgespülte Beobachtungsgefäß des Ultramikroskops gegossen und beobachtet.

Zur Anwendung kamen rote und blaue Goldlösung, die sich wesentlich voneinander unterscheiden, da bei der roten Goldlösung neben den Submikronen noch zahlreiche Amikronen vorhanden waren. Der Reaktionsverlauf gestaltet sich dementsprechend bei beiden verschieden; er ist wohl bei der blauen Lösung einfacher, dagegen boten gewisse Erscheinungen bei der roten Lösung sich deutlicher dar, weshalb letztere zuerst behandelt wird.

Versuche mit Au_r I.

Gehalt der Lösung an Gold: $10^{-3}\,\%$, an Ammoniak: $9{,}6.10^{-3}\,\%$. Die Lösung zeigte vor Zusatz der Säure neben einem grünlich-weißen Lichtkegel 15 Teilchen in 10 Quadrate des Netzes. Tabelle IV enthält 2 Versuche mit dieser Lösung, t bedeutet die Zeit, gerechnet vom Zusatz der Säure an, n_1 die Zahl der Teilchen in 10 Quadraten des Okularnetzes nach Zusatz von 5 Tropfen, n_2 dieselbe Zahl nach Zusatz von 25 Tropfen nHCl.

Tabelle IV.

t	10m	18h	90h	4 3/4 d	6d	8d	9d	13d	15d	18d	19d	20d	21d	33d	54d
n_1	15	50	50	50	39	32	22	21	15						
n_2	40	40	49	40						31	29	26	25	14	13

In Tabelle IV sind die Resultate angeführt, solange die Zählung mit dem Okularnetz ausgeführt werden konnte: bei weiteren Versuchen konnten nur noch einzelne Teilchen im Gesichtsfeld beobachtet werden, deren Zahl weiter abnahm. Diese Versuche zeigen, daß die Zahl der im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen der roten Goldlösung erst zu einem Maximum anwächst, dann bis zum Verschwinden der Teilchen abnimmt, ferner daß ein kleinerer Säurezusatz eine stärkere ausfüllende Wirkung ausüben kann wie ein größerer.

Au, II.

Gehalt an Gold: 2.10^{-4} %, an Ammoniak: $1{,}9.10^{-3}$ %. Vor Zusatz der Säure sieht man im Gesichtsfeld etwa 25 Teilchen und einen schwachen Lichtkegel. Nach Zusatz der Säure treten im Gesichtsfeld zahlreiche kupferrote Teilchen auf, mit deren Auftreten der Lichtkegel verschwindet; es tritt also ein Zusammenflocken der amikroskopischen Teilchen zu submikroskopischen ein. Die Beobachtungen mit dieser Lösung führe ich in Tabelle V an.

In der Tabelle V habe ich in jeder Reihe die Zahl unterstrichen, die das Maximum der Teilchenzahl angibt. Dadurch ergibt sich, daß das Zusammenflocken der Teilchen am schnellsten erfolgt, auf Zusatz von 1 und 15 Tropfen Salzsäure, am langsamsten auf Zu-

Tabelle V.

Zusatz von HCl in Tropfen	Teilchenzahl nach														
	2m	5m	7m	10m	15m	20m	25m	30m	35m	45m	1h	2h	6h	20h	1·
1	50		39	36	31	27	24	22			16	15	12		
2	38	45		39	34	30	28	27		23	19	17			
3		17		23			25		25	28	28				25
5		18						22			24	26	28		28
10					29		32		43	49	45	34		26	25
15	60	40		36	29	26		25		21	11			15	
18	44	53		53	40	32	26	26		26					

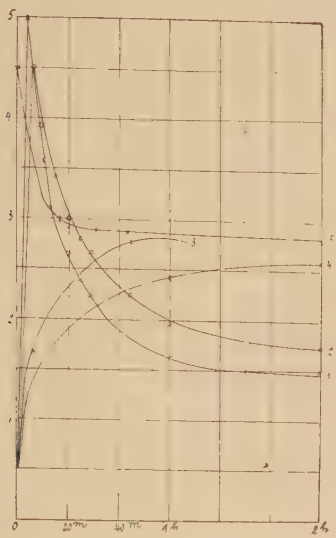
satz von 5 Tropfen. Da aber das Zusammenflocken der amikroskopischen Teilchen zu submikroskopischen das Ausfallen des Goldes bewirkt, folgt daraus, daß die Lösung auf Zusatz von 5 Tropfen Salzsäure ein Maximum der Stabilität, auf Zusatz von 1 Tropfen sowohl wie von 15 Tropfen dagegen ein Minimum der Stabilität besitzt. Näheres über die Bedingungen des Ausfällens kolloidaler Lösungen berichte ich im Anschluß an meine Versuche mit blauem Gold.

Der Vorgang des Zusammenflockens selbst war nicht zu beobachten; ich konnte stets nur das Auftreten kupferroter Teilchen konstatieren, ohne den Vorgang, der dazu führt, wahrzunehmen.

In Figur II geben die Kurven 1—4 die Resultate der ersten 4 Reihen der Tabelle V graphisch wieder; man erhält die bekannte Kurve für die Reaktionsgeschwindigkeit, die auf Zusatz von 1 und 2 Tropfen HCl in der auf das plötzliche Auftreten der Teilchen folgenden Abnahme ihrer Zahl, bei Zusatz von 3 und 5 Tropfen HCl in der Zunahme der Zahl der kupferroten Teilchen besteht.

In diesen Kurvenfiguren ist die Zeit, vom Zusatz der Säure an gerechnet, als Abszisse, die Zahl der Teilchen in einem Quadrat als Ordinate aufgetragen.

Figur II.



Versuche mit blauem Golde.

Bei früheren Beobachtungen der blauen Goldlösung war kein Lichtkegel bemerkt worden. Da demnach in dieser Lösung keine Amikronen sich befinden, so mußte bei jedem Säurezusatz die Teilchenzahl von vorneherein abnehmen, die Vorgänge der Ausfällung sich einfacher gestalten.

Die Beobachtungen mit blauem Gold stellte ich an der Lösung Au_bI an, deren Gehalt an Gold: $4.10^{-1}\%$, an Ammoniak: $3{,}8.10^{-3}\%$ betrug. Vor Zusatz der Säure fand ich als Zahl der kupferroten Teilchen in 10 Quadrate des Okularnetzes: 45. In Tabelle VI enthält die 1. Spalte die zu 25 ccm Lösung zugesetzten

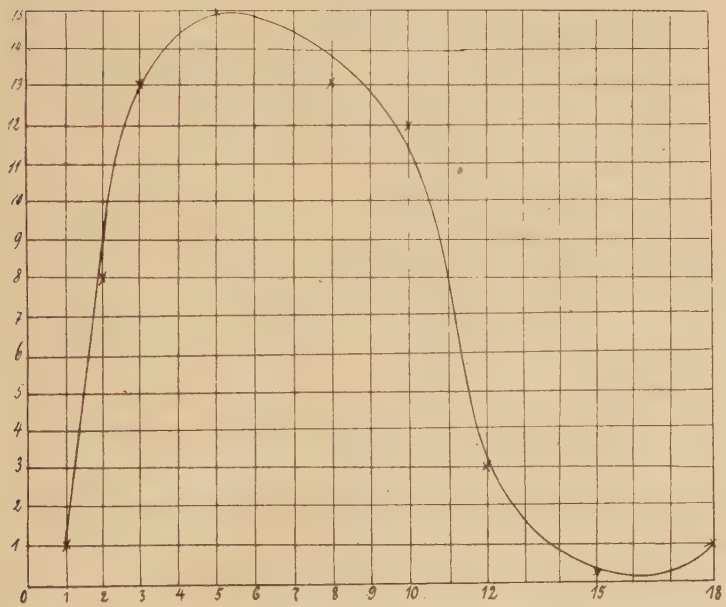
Tabelle VI.

Teilchenzahl nach																													
3m	5m	10m	15m	20m	25m	30m	45m	1h	1½h	2h	3h	6h	7h	1d	1¼d	2d	3d	5d	6d	7d	8d	11d	12d	13d	15d	16d	19d	21d	29d
	39	35	34	33	32	32	31	30		29		28		—	19														
40	37	35	34	34		33	32	31	30			29		27					24		20	15							
37	37	36	35	34		34	33	32	31	30	29	29				28			23					—				17	
			39		32		30		28								27		25		23			21	—				15
38	35	32	30	29	29	29	28			27					25			22						—			17	
36	35	32	30	29	29		29	29					29				26	24				21	—			17		
	33	31	30	29	28	27	27	26	25	25	24		24	23			—		15				13		11			
	35	29	28	27	27		27			26	26	20	20			13												
	32	31	30	30		27	25	24	24	23			23	19						15			14		14			
														—					18	17		16				14		14	

Tropfen nHCl, die weiteren Spalte die Anzahl der Teilchen in 10 Quadrate nach den angegebenen Zeiten. Die Abnahme der Teilchen erfolgte, übereinstimmend mit den für rotes Gold gefundenen Gang der Reaktion, erst schnell, dann langsam. In Figur II stellt Kurve 5 den Verlauf der Reaktion auf Zusatz von 8 Tropfen nHCl dar.

Die Übersichtlichkeit der Werte der Tabelle VI habe ich durch Kurve III zu heben gesucht, wo als Abszissen der Zusatz an Säure in Tropfen, als Ordinaten die Zeit aufgetragen ist, die vergeht, bis die

Figur III.



Zahl der Teilchen auf 20 in 10 Quadrate des Netzes sich verringert hat. Wo ich diese Zeit nicht direkt beobachtet hatte, interpolierte ich sie aus der ihr vorhergehenden und folgenden. Die betreffenden Stellen

in der Tabelle sind unterstrichen. Aus Tabelle VI sowohl, wie aus Kurve III sieht man, daß bei Zusatz von 5 Tropfen HCl die Stabilität der Lösung ein Maximum besitzt, während bei Zusatz von 1 Tropfen und ebenso von 15 Tropfen die Stabilität ein Minimum hat.

Die Stabilität der Lösungen bei HCl Zusatz dadurch zu untersuchen, daß man die Zeit bestimmt, nach der alle Teilchen ausgefallen sind, läßt sich ultramikroskopisch nicht durchführen.

Die in der Tabelle VI noch angeführte Lösung mit Zusatz von 25 Tropfen HCl ist in der Kurve IV nicht eingezeichnet. Es war bei dieser Lösung, wie stets bei Lösungen mit größerem HCl Zusatz, die Verhältnisse der Beobachtung nicht mehr so günstig, da hier neben kupferroten Teilchen auch solche in anderen Farben sichtbar war, die mit der Zeit wieder verschwanden. In Tabelle VI habe ich daher erst über die Beobachtungen Angaben gemacht, bei denen in der Hauptsache nur noch kupferrote Teilchen zu sehen waren. Daraus zeigt sich aber deutlich, daß die Stabilität der Lösung bei Zusatz von 25 Tropfen HCl größer ist wie bei Zusatz von 18 oder erst recht von 15 Tropfen HCl.

Um festzustellen, wie die Stabilität des Kolloids mit der elektrischen Ladung der Teilchen zusammenhängt, wurde die Fortführung der Teilchen durch den elektrischen Strom untersucht. Dazu brachte ich die wegen ihres geringen Goldgehaltes farblose Lösung in ein U-Rohr, in das 2 Platinelektroden so weit eintauchten, daß der Strom durch die ganze Flüssigkeit gehen mußte. Benutzt wurde ein Strom von 20 oder 40 Volt, der 5—10 Minuten durch die Lösung geschickt

wurde. Beim Ausschalten des Stromes wurde eine Elektrode aus dem Rohr genommen, die in diesem Schenkel befindliche Flüssigkeit möglichst schnell in eine Pipette gesaugt und im Ultramikroskop untersucht. Tabelle VII enthält die Resultate, die ich mit dieser Methode erhielt. Vor Durchgang des Stromes hatten alle Teilchen kupferrote bis weiße Farbe. [Betreff der letzteren Farbe will ich hier bemerken, daß längere Zeit nach dem Zusatz der Säure einzelne kupferrote Teilchen eine weiße Färbung annehmen.] Da sich die in Tabelle VII angeführten blauen und grünen Teilchen durch ihre Farbe von den Goldteilchen unterscheiden, nahm ich an, daß es sich hier um die Schutzkolloide handelt, eine Vermutung, die ich später experimentell bestätigen konnte (s. w. u.).

Tabelle VII.

V	m	z	d	n	n^k	n^a
20	5	10	18	17	18 kupferrot od. weiß	15 blau oder grün
40	10	8	21	17	16 „ „ „	17 „ „ „
40	10	5	29	15	12 blau oder grün	18 „ „ „
40	10	3	21	17	12 „ „ „	20 kupferrot od. weiß

In Tabelle VII bedeutet in den ersten beiden Spalten V die Spannung des Stromes in Volt, m die Dauer des Stromdurchganges in Minuten; in der 3. und 4. Spalte gibt z den Zusatz an HCl in Tropfen, d die seit dem Zusatz verflossene Zeit in Tagen; n ist die vor Durchgang des Stromes, n_k bezw. n_a die nach Durchgang des Stromes an der Kathode bezw. Anode beobachtete Teilchenzahl.

Die Tabelle VII zeigt, daß die Goldteilchen bei Zusatz von 10 und 8 Tropfen HCl elektropositiv, bei

Zusatz von 3 Tropfen dagegen elektronegativ sind. Das Ergebnis der Untersuchung der Lösung mit 5 Tropfen HCl war weniger deutlich, doch läßt sich aus den 3 übrigen Versuchen schließen, daß bei dieser Konzentration die Teilchen keine elektrische Ladung besitzen, hier also der isoelektrische Punkt Hardys ist. Aus Kurve III und Tabelle VII ergibt sich der Satz:

> Kolloidale Lösungen besitzen im isoelektrischen Punkt ein Maximum der Stabilität, während sich sowohl für positive, wie negative Ladung der Teilchen ein Minimum der Stabilität finden läßt.

Dieser experimentell gefundene Satz stellt die Bestätigung der oben angeführten Theorie von Billitzer dar.

In Übereinstimmung mit diesem Schluß steht ferner die Beobachtung von Flemming, daß die Gerinnungsgeschwindigkeit der kolloidalen Kieselsäure in der Nähe des isoelektrischen Punktes ein Minimum hat, da ein Minimum der Gerinnungsgeschwindigkeit mit einem Maximum der Stabilität zusammenfallen muß. Dagegen dürften meine Resultate den älteren Theorien von Hardy und Bredig widersprechen; denn nach beiden Theorien müßte im isoelektrischen Punkt ein Minimum der Stabilität liegen, während ich gerade für diesen Punkt ein Maximum der Stabilität gefunden habe.

Von Interesse ist es noch, festzustellen, ob der isoelektrische Punkt mit jenem Punkt zusammenfällt, bei welchem sich in der Lösung weder freie Säure, noch freie Base befindet, bei welchem also der Ammoniak durch die Salzsäure neutralisiert ist. Der

Ammoniakgehalt der benutzten Lösung betrug 0,96 mg, der durch 2,06 mg HCl oder 2 Tropfen Normalsalzsäure neutralisiert wird. Da man 5 Tropfen nHCl der Lösung zusetzen mußte, um die Wanderungsrichtung umzukehren, so folgt der Satz:

> Im isoelektrischen Punkte befindet sich die Säure in der Lösung im großen Überschuß; bei geringem Säureüberschuß bleiben die Teilchen elektronegativ.

Dieses Resultat zeigt, daß sich die von Hardy angeführte Beobachtung, daß die Proteinteilchen bei Gegenwart freier Säure elektropositiv, bei Gegenwart freier Base elektronegativ sind, nicht verallgemeinern läßt.

Protalbin- und lysalbinsaures Natrium.

Die bei Durchgang des Stromes durch eine Goldlösung nach Säurezusatz auftretenden blauen oder grünen Teilchen hatte ich für Teilchen der Schutzkolloide gehalten. Da von diesen Schutzkolloiden von Paal Protalbin- und Lysalbinsäure genannt — erstere Säure in Wasser sehr schwer löslich ist, untersuchte ich die leicht löslichen Natriumsalze beider Säuren. Bei ultramikroskopischer Untersuchung dieser Lösungen bemerkt man viele Teilchen, deren Farbe weiß, mit blauer oder grüner, selten roter Schattierung ist. Auf Salzsäurezusatz nimmt die Zahl der Teilchen zu, ihre Farbe bleibt unverändert. Diese Teilchen stimmen in der Farbe mit den Teilchen überein, die nach Durchgang des Stromes in der Goldlösung auftreten und die in der Tabelle VII als blaue oder grüne Teilchen angeführt sind. Dadurch hat die, im Anschluß an Tabelle VII über das Entstehen der blauen

und grünen Teilchen aufgestellte Vermutung ihre Bestätigung gefunden.

Einfluſs der Konzentration.

Sowohl mit einer Lösung des roten, wie des blauen Goldes habe ich Versuche angestellt, um den Einfluß der Konzentration auf das Ausfällen zu untersuchen.

Au_r III.

Gehalt an Gold: $10^{-4}\%$, an Ammoniak: $9{,}5.10^{-4}\%$. Diese Lösung hat den halben Gehalt an Gold und Ammoniak wie Au II. Vor Zusatz der Salzsäure sieht man im Gesichtsfeld etwa 20 Teilchen.

Zu 50 ccm Au III wurde 1 Tropfen nHCl zugesetzt; das Verhältnis der Salzsäure zum Gold war also hier dasselbe, wie bei dem 2. Versuch in Tabelle V, bei dem 1 Tropfen nHCl zu 25 ccm Au II zugesetzt wurden. Tabelle VIII enthält die beiden Beobachtungsreihen nach dem Säurezusatz.

Die Tabelle VIII zeigt, daß im ersteren Falle durch die geringere Konzentration eine Verzögerung der Flockenbildung und des Ausfällens bewirkt wird; dagegen ist das Maximum der Teilchenzahl in beiden Fällen das gleiche.

Au_b II.

Gehalt an Gold: $2.10^{-4}\%$, an Ammoniak: $1{,}9.10^{-3}\%$, d. h. halb so groß wie bei Au_b I.

Vor Zusatz der Salzsäure bemerkt man in 10 Quadraten des Okularnetzes 30 Teilchen.

Tabelle IX enthält in der 1. Reihe einen Versuch mit dieser Lösung und zwar wurden 2 Tropfen nHCl zu 50 ccm dieser Lösung zugesetzt; das Verhältnis der Salzsäure zum Gold ist dasselbe wie bei dem 2. Versuch

Tabelle VIII.

Zusatz von 1 Tropfen nHCl zu	Teilchenzahl nach																
	2m	5m	7m	8m	10m	15m	20m	25m	30m	45m	1h	$1^1/_4$h	$1^1{}_2$h	2h	6h	$7^1/_4$h	$1^1/_4$h
50ccm Au_p III		48		48			38	38	37	37	36	36		33	27	22	18
25ccm Au_p II	50		39		36	31	27	24	21		36		15	15	12		

35

Tabelle IX.

Zusatz von 2 Tropfen nHCl zu	Teilchenzahl nach																		
	3m	5m	10m	15m	20m	30m	45m	1h	$1^1{}_2$h	$2^1/_2$h	6h	1d	4d	6d	8d	11d	13d	16d	19d	30d
50 ccm Au_b II		24	23	22	22	21		20	20	20	20		18	17	17	17	16	16	15	15
25 ccm Au_b I	40	37	35	34	34	33	32	31	30	29	29	27		24	20	15	6			

3*

in Tabelle VI, dessen Resultate zum Vergleich in der 2. Zeile der Tabelle IX nochmals angegeben sind.

Tabelle VIII sowohl wie Tabelle IX zeigen, daß in der verdünnteren Lösung das Ausfallen der Teilchen verzögert wird.

Es stehen diese Resultate in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von Prange[1]). Prange hat die Wärme bestimmt, die beim Fällen von kolloidalem Silber auf Zusatz von $(NH_4)NO_3$ frei wird. Er fand, daß beim Ausfällen der gleichen Menge Silbers die frei werdende Wärmemenge größer ist, wenn das Silber aus einer verdünnteren Lösung gefällt wird. Aus dieser Beobachtung von Prange sowohl, wie aus meinen hier angeführten Beobachtungen ergibt sich der Satz:

> Die Stabilität einer kolloidalen Lösung ist im verdünnteren Zustand größer wie im konzentrierteren.

Versuche mit $\frac{1}{10}$nHCl.

Bei Versuchen mit Zehntelnormalsalzsäure zeigte sich, daß sich Zusätze von Normalsalzsäure und Zehntelnormalsalzsäure bei gleichem HCl-Gehalt in bezug auf ihr Ausfällungsvermögen verschieden verhalten.

Tabelle X.

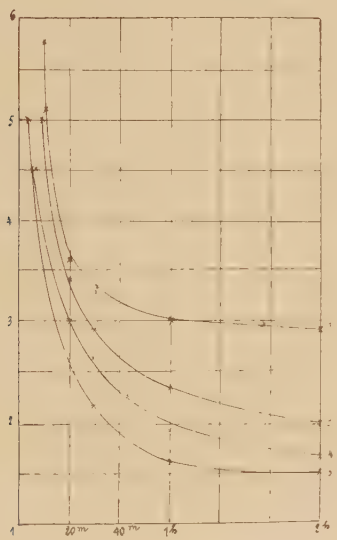
	Teilchenzahl nach																
	2m	5m	7m	10m	15m	20m	25m	30m	35m	45m	1h	1½h	2h	4h	5h	6h	8h
1		49	58	52	40	36	34	33	32	31	30	30	29	29	27		24
2		41	50	49		34	31	29	27	24	23	22	20		14		12
3	50		39	36	31	27	24	22			16	15	15			12	
4	38	45		39	34	30	28	27		23	19		17				

[1]) Prange, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas, IX, 1900, S. 121.

In Tabelle X gebe ich in der 1. bezw. 2. Zeile die bei Zusatz von 10 bezw. 15 Tropfen $\frac{1}{10}$nHCl in 10 Quadraten beobachteten Teilchenzahlen an, während die 3. bezw. 4. Zeile die auf Zusatz von 1 bezw. 2 Tropfen nHCl gefundenen Resultate enthalten.

Figur IV enthält 4 Kurven, die den Gang der Reaktion für die 4 Versuche der Tabelle X darstellen.

Figur IV.



Bei Untersuchung der Einwirkung von Zehntelnormalsalzsäure auf blaue Goldlösung wurden 10 Tropfen und 1 ccm = 25 Tropfen $\frac{1}{10}$nHCl der Goldlösung zugesetzt. Bei dem letzten Versuch wurde die Säure auf einmal in die Lösung gebracht, um dem Einwand zu begegnen, daß das verschiedene Verhalten der beiden Säuren darauf zurückzuführen ist, daß dieselbe Menge HCl bei Zusatz von 1 Tropfen nHCl auf einmal, bei Zusatz von 10 Tropfen $\frac{1}{10}$nHCl dagegen in

kleineren Mengen während einer, für die Flockenbildung immerhin in Betracht kommenden Zeit der Lösung zugesetzt wird.

Tabelle XI.

	Teilchenzahl nach																		
	3m	5m	10m	15m	20m	30m	45m	1h	1½h	2h	6h	1d	2d	6d	11d	13d	16d	18d	21d
1	40	38	36	35	35	34	33	32	31	30	29	22	21			21	17		
2		39	35	34	33	32	31	30		29	28	19							
3	40	37	35	34	34	33	32	31	30		29	27		24	15				
4	33	33	29	27	26	25	25		24		24			20		18		16	13
5	37	37	36	35	34	34	33	32	31	30	29		28	23					17

Tabelle XI enthält in der 1. und 4. Zeile die beobachteten Teilchenzahlen auf Zusatz von 10 Tropfen, bezw. 1 ccm $\frac{1}{10}$nHCl, in der 2., 3. und 5. Zeile zum Vergleich die Beobachtungen auf Zusatz von 1, 2 und 3 Tropfen nHCl.

Ein Vergleich der beiden ersten Reihen der Tabelle XI zeigt hauptsächlich im späteren Verlauf des Ausfallens Abweichungen, indem bei Zusatz von 1 Tropfen nHCl die Teilchen nach einigen Tagen in der Hauptsache ausgefallen waren, während bei Zusatz von 10 Tropfen $\frac{1}{10}$nHCl die Teilchen noch nach 16 Tagen mit dem Okularnetz gezählt werden konnten; der Versuch mit Zusatz von 25 Tropfen $\frac{1}{10}$nHCl reiht sich von Anfang an nicht in die Reihe der angeführten Versuche mit Zusatz von 2 und 3 Tropfen nHCl ein. Es ergibt sich also auch aus den Versuchen mit blauem Golde, daß der gleiche Gehalt an HCl in Normalsalzsäure und in Zehntelnormalsalzsäure verschiedene fällende Kraft besitzt; ein Gesetz läßt sich aus meinen einzelnen Versuchen nicht finden.

Dagegen kann man mit Hilfe der Theorie von Billitzer wohl eine Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens der beiden Säuren angeben. Billitzer nimmt an, daß die Teilchen der kolloidalen Lösungen ihre elektrische Ladung dadurch erhalten, daß sie Ionen in die Lösung entsenden, bis durch elektrostatische Kräfte die Aussendung weiterer Ionen verhindert wird. Dann müßte aber ebenso die Dissoziation der zugesetzten HCl-Moleküle verhindert werden; als Kondensationskerne kommen dann nur die von vorneherein freien H-Ionen in Betracht, die in beiden Fällen ja verschieden sind.

Hier möchte ich eine Möglichkeit besprechen, auf die aus meinen Versuchen geschlossen werden könnte. Sieht man ganz ab von der hier aufgestellten Theorie, daß nur die freien H-Ionen als Kondensationskerne wirksam sind, so ist doch immer nach den Versuchen von Spring[1]) und Whitney u. Ober[2]) festzuhalten, daß bei Zusatz eines Elektrolyten zu einer kolloidalen Lösung die entgegengesetzt geladenen Ionen des Elektrolyten, hier also die H-Ionen, als Kondensationskerne aufzufassen sind. Bringt man also in eine Lösung, die hauptsächlich amikroskopische Teilchen enthält, wie Paals rote Goldlösung, Salzsäure, so bilden sich um die Wasserstoffionen Flocken, die man im Ultramikroskop zählen kann. Erinnert man sich nun, daß J. J. Thomson die Ionen der Gase bestimmt hat, indem er sie als Kondensationskerne des Wasserdampfes auffaßte und die auftretenden Nebeltröpfchen zählte, daß ferner Aitken nach einer ähnlichen Methode die

[1]) Spring, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas, XIX, 1900, S. 204.

[2]) Ober u. Whitney, Zeitschr. f. phys. Chem. XXXIX, 1902, S. 630.

Staubteilchen der Luft zählte, so scheint es möglich, daß man eine Zählung der Wasserstoffionen in Salzsäure mit dem Ultramikroskop ausführen kann, indem man die in einer Lösung amikroskopischer Teilchen auf Zusatz von Salzsäure auftretenden submikroskopischen Teilchen zählt.

Bei dem 3. Versuch der Tabelle X, bei dem 1 Tropfen nHCl zu 25 ccm Goldlösung zugesetzt wurden, wurden in 10 Quadrate des Okularnetzes, d. h. in 175 000 μ^3 Volumen 50 submikroskopische Teilchen gezählt. Durch Umrechnung ergibt sich auf diesem Wege als Zahl der Wasserstoffionen in 1 l Normalsalzsäure: $1{,}8.10^{14}$.

Nach Spring[1]) ist das absolute Atomgewicht des Wasserstoffes: $3{,}45.10^{-25}$ g. Aus dieser Angabe berechnet sich die Zahl der Wasserstoffionen in 1 l Normalsalzsäure zu $2{,}8.10^{24}$.

Der Vergleich der beiden Berechnungen zeigt, daß bei der ultramikroskopischen Beobachtung der Ausfällung der Goldlösung auf Zusatz von Salzsäure nur ein verschwindend kleiner Teil der HCl-Moleküle als Kondensationskerne in Betracht kommt, weshalb diese Methode, vorläufig wenigstens, zur Ionenzählung sich nicht verwenden läßt.

Einfluss des Lösungswassers.

Um den Einfluß der Beschaffenheit des Lösungswassers auf die Stabilität der kolloidalen Lösungen festzustellen wurde zunächst die Veränderung mit der Zeit von kolloidalen Lösungen untersucht, die mit destilliertem Wasser hergestellt waren. Dazu wurden

[1]) Spring, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas, XXIV, 1905, S. 159.

je 40 ccm einer roten und blauen Goldlösung mit dem Goldgehalt: 10 %, in einem Reagenzglas gut verschlossen, aufbewahrt.

Die Lösung des roten Goldes zeigt nach $1^1/_2$ Jahren noch keine Veränderung.

Bei der Lösung des blauen Goldes dagegen war nach 5—6 Monaten die blaue Färbung der Lösung verschwunden, während sich am Boden des Reagenzglases ein blauer Niederschlag befand. Dieser Niederschlag geht durch kräftiges Schütteln zwar wieder in Lösung, doch setzen sich die Teilchen schon nach einigen Wochen wieder ab. Daraus folgt also, daß die frisch hergestellte Lösung viel stabiler ist, wie die durch Aufschütteln wieder neu hergestellte.

Die ultramikroskopische Untersuchung der aufgeschüttelten Lösung zeigte die gleiche Anzahl Teilchen, wie eine frisch hergestellte; vor dem Aufschütteln wurden gleichfalls kupferrote Teilchen beobachtet, doch war ihre Zahl geringer.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß in einer Lösung blauen Goldes, die mit destilliertem Wasser hergestellt wurde, keine Flockenbildung eintritt, dagegen im Laufe der Zeit einzelne Teilchen sich absetzen.

Untersucht wurde noch eine blaue Goldlösung, die mit Wasserleitungswasser verdünnt worden war; die Konzentration war hier dieselbe wie bei Au_b I, mit welcher Lösung die Fällungserscheinungen auf Zusatz von Salzsäure beobachtet worden waren. Obwohl von dieser Lösung jeder fremde Zusatz fern gehalten wurde, nahm die Zahl der Teilchen bei ultramikroskopischer Beobachtung schon in den ersten Tagen ab, nach zwei Monaten waren in der Lösung

keine kupferroten Teilchen mehr zu sehen. Ein Aufschütteln der Lösung war hier wirkungslos, die ausgefallenen Teilchen lassen sich dadurch nicht in Lösung bringen. In gleicher Weise verhält sich aber eine Lösung deren Teilchen durch Salzsäure ausgefällt wurden. Es üben also die im Wasserleitungswasser enthaltenen Bestandteile eine ähnliche fällende Wirkung aus wie die Ionen eines Elektrolyten.

Verhalten der Teilchen in Paals kolloidalen Lösungen im elektrischen Strome.

Frei bewegliche, in einer Flüssigkeit gelöste Stoffe werden vom elektrischen Strome verschoben, wenn sie selbst elektrische Ladung besitzen.

Nach Coehn[1]) laden sich Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante positiv bei Berührung mit Stoffen von niederer Dielektrizitätskonstante; suspendierte Teilchen erhalten die der Ladung der Flüssigkeit entgegengesetzte Ladung; darnach wandern im Wasser suspendierte Teilchen zur Anode.

Heydweiller[2]) hat dagegen gezeigt, daß das Gesetz von Coehn auf die Berührungselektrizität zwischen Metall und Flüssigkeit nicht anwendbar ist; doch stimmt es für Lösungen von Metall im Wasser, da hier die Teilchen zur Anode wandern.

Paal[3]) hat dagegen bei einem Versuche, den er mit Hilfe einer Trockenbatterie anstellte, keine Einwirkung des Stromes auf eine kolloidale Silberlösung beobachten können. Einer Anregung von Herrn Prof.

[1]) Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie, IV, 1887—98, S. 63—471.
[2]) Heydweiler, Wied. Ann. d. Phys. 66, 1898, S. 535.
[3]) Paal, Ber. d. d. chem. Ges. XXXV, S. 2224.

Paal folgend, prüfte ich dieses abweichende Verhalten der Paalschen Kolloide mit den besseren Mitteln, die mir im physikalischen Institut zu Gebote standen. Zu diesem Zweck wurde eine rote Goldlösung, deren Goldgehalt $2{,}12.10^{-3}\,\%$ betrug, in einem U-Rohr der Einwirkung eines elektrischen Stromes von 40 V. Spannung ausgesetzt. Die Lösung war noch so stark gefärbt, daß sich ein Wandern der Teilchen mit bloßem Auge beobachten ließ. Diese Lösung wurde ohne und mit Zusatz von Salzsäure in der angegebenen Weise untersucht; die Beobachtungen enthält Tabelle XII; die 1. Zeile gibt die Beobachtung vor Säurezusatz, bei den Versuchen der folgenden Zeilen war der Goldlösung Säure zugesetzt und zwar zu 10 ccm Lösung 1, 2, 3, 5 Tropfen $\frac{1}{10}$ nHCl bei den Versuchen der Zeilen 2—5, 2, 3, 5 Tropfen nHCl bei jenen der Zeilen 6—8.

Tabelle XI.

		an der Kathode	Anode
1	30^{s}	farblose Schicht	Anhäufen roter Teilchen
2	30^{s}	„ „	„ „ „
3	10^{m}	dunkler Streifen in rot. Lösung	unverändert rote Lösung
4	10^{m}	„ „ „ „ „	„ „ „
5	2^{m}	„ „ „ „ „	„ „ „
6	10^{s}	unverändert rote Lösung	ganz schmale farblose Schicht
	10^{m}	dunkler Streifen in rot. Lösung	unverändert rote Lösung
7	3^{m}	„ „ „ „ „	schwächer „ „
8	3^{m}	Anhäufen roter Teilchen	Lösung farblos
	8^{m}	Lösung farblos	

Bleibt der Strom bei Versuch 1 30^{m} eingeschaltet, so wird die Lösung im Kathodenschenkel farblos, während sich unter der Anode eine rote Schicht ablagert. Nach einer Stunde ist eine Färbung der

Lösung nicht mehr zu erkennen. Bei allen angeführten Versuchen sinken die Teilchen, nachdem sie durch den Strom einer der Elektroden genähert wurden, zu Boden.

Durch die Titriermethode wurde noch festgestellt, daß bei Zusatz von 3 Tropfen $\frac{1}{10}$nHCl in der Lösung sich die Säure im Überschuß befand. Demnach ergibt sich aus Tabelle XII, daß bei geringem Überschuß der Säure einzelne Teilchen positiv geladen sind.

Zusammenfassung.

I. Teil.

1. Es wurden die linearen Größen der Teilchen in 5 kolloidalen Lösungen von Prof. Paal aus der Zahl der Teilchen in einem bestimmten Volumen berechnet.

2. Es wurde festgestellt, daß die ultramikroskopisch beobachtbare Zahl der Teilchen nicht dem Gehalt an gelöster Substanz proportional ist, da erst in verdünnten Lösungen alle Teilchen sichtbar werden.

3. Die Zahl der im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen wurde der Intensität der Lichtquelle proportional gefunden.

4. Die letzte Beobachtung wurde bei Berechnung der Größe der Teilchen in Betracht gezogen, um dafür eine dem wirklichen Werte näherliegende obere Grenze zu erhalten.

5. In 3 Fällen wurde der mittlere Wert der Größe der Teilchen aus dem Auflösungsvermögen des Mikroskops bestimmt.

II. Teil.

1. Zusatz von Salzsäure zu einer Goldlösung bewirkt Flockenbildung; bei graphischer Darstellung des zeitlichen Verlaufes dieses Vorgangs erhält man eine Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit.

2. Bei Untersuchung der Einwirkung der Salzsäure auf beide Goldlösungen wurde ein Maximum und zwei Minima der Stabilität dieser Lösungen gefunden.

3. Das Maximum der Stabilität besitzt die Lösung im isoelektrischen Punkte.

4. Im isoelektrischen Punkte befindet sich in der Lösung freie Säure; bei geringem Säureüberschuß bleiben die Teilchen negativ elektrisch.

5. Die Stabilität der kolloidalen Lösungen ist im verdünnteren Zustand größer wie im konzentrierteren.

6. Der gleiche Gehalt an HCl in Normalsalzsäure und Zehntelnormalsalzsäure besitzt eine ungleiche fällende Kraft.

7. In einer kolloidalen Lösung, die mit destilliertem Wasser hergestellt ist, bilden die Teilchen keine Flocken; die im gewöhnlichen Wasser enthaltenen Bestandteile üben eine fällende Kraft aus.

8. Die Teilchen in Paals kolloidalen Lösungen wandern im elektrischen Stromgefälle zu Anode.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Wiedemann für die Anregung der Arbeit, diesem Herrn und Herrn Prof. Dr. Reiger für die liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung der Arbeit auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen. Desgleichen danke ich Herrn Prof. Dr. Paal bestens für die freundliche Überlassung der kolloidalen Substanzen.

Lebenslauf.

Joseph Reißig, geboren am 7. September 1879 zu Gerolzhofen, Unterfranken, als Sohn des Kaufmanns Albert Oskar Reißig und seiner Ehefrau Eva, geb. König, ist katholischer Konfession und bayerischer Staatsangehörigkeit. Er besuchte nach Absolvieren des alten humanistischen Gymnasiums zu Würzburg als Student der Mathematik und Physik die Universitäten zu Würzburg und München, vom Wintersemester 1905/06 an die Universität Erlangen, wo er in den folgenden 4 Semestern im physikalischen Institut die vorliegende Arbeit ausführte.